

## TITLE OF THE INVENTION

多孔質膜形成用組成物、多孔質膜とその製造方法、層間絶縁膜及び半導体装置

## Cross-Reference to Related Application

The present application claims priority to Japanese Patent Application No. 2002-329127, filed November 13, 2002, the disclosure of which is incorporated herein by reference in its entirety.

## BACKGROUND OF THE INVENTION

### 1. Field of the invention

本発明は、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成しうる膜形成用組成物、多孔質膜の製造方法と製造された多孔質膜、及び多孔質膜を内蔵する半導体装置に関する。

### 2. Description of related art

半導体集積回路の高集積化の進展に伴い、金属配線間の寄生容量である配線間容量の増加に起因する配線遅延時間の増大が半導体集積回路の高性能化の妨げになっている。配線遅延時間は金属配線の抵抗と配線間容量の積に比例するいわゆるRC遅延と呼ばれるものである。従って、配線遅延時間を小さくするためには、金属配線の抵抗を小さくするか又は配線間容量を小さくすることが必要である。配線間容量を低下させることで半導体装置はより高集積化しても配線遅延を引き起こさないため、高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

配線間容量を小さくする方法としては、金属配線同士の上に形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが考えられ、比誘電率の低い絶縁膜としては、従来のシリコン酸化膜に代えて多孔質膜が検討されている。比誘電率2.0以下を達成可能な膜で実用的な物としては多孔質膜が唯一の膜といえ、そこで種々の多孔質膜の形成方法が提案されている。

第一の多孔質膜の形成方法としては、熱的に不安定な有機成分を含むシロキサンポリマーの前駆体を合成した後、その前駆体溶液を基板上に塗布して塗布膜を

形成し、その後熱処理を行って有機成分を分解、揮発させることによって、揮発した成分の後に多数の細孔を形成させるという方法がある。

第二の多孔質の形成方法としては、シリカゾル溶液を基板上に塗布するかCVD法を行うことによってウェットゲルを形成した後、溶剤置換などを行いながらこのウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を精密に制御することにより、体積収縮を抑制しながらシリカゾルの縮合反応を行わせ、多孔質を形成する方法が知られている。

第三の多孔質の形成方法としては、シリカ微粒子の溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成した後、塗布膜を焼き固めることによって、シリカ微粒子同士の間にも多数の細孔を形成する方法が知られている。

さらに第四の方法として、特開2000-44875号公報には、(A)  $R^{1'}_n Si(OR^{2'})_{4-n}$  ( $R^{1'}$ と $R^{2'}$ は1価の有機基で $n'$ は0～2の整数)で表される成分と、(B) 金属キレート化合物、及び(C) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物に関する提案がなされている。

しかしながら、これらの方法にはそれぞれ大きな欠点がある。

すなわち、第一の多孔質の形成方法は、シロキサンポリマーの前駆体溶液を合成する必要があるのでコストが高くなるという問題があると共に、前駆体溶液を塗布して塗布膜を形成するため、塗布膜中に残留するシラノール基の量が多くなるので、後に行われる熱処理工程において水分などが蒸発する脱ガス現象及び多孔質膜の吸湿に起因する膜質の劣化などの問題がある。

また、第二の多孔質膜の形成方法は、ウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を制御するために特殊な塗布装置が必要となるので、コストが高くなるという問題があると共に、細孔の表面に多数のシラノールが残留し、そのままでは吸湿性が高くなる膜質の著しい劣化が生じるため、表面のシラノールをシリル化するため、工程が複雑になるという問題もある。なお、ウェットゲルをCVD法により形成する場合には、半導体プロセスで通常用いられているプラズマCVD装置とは異なる特殊なCVD装置が必要になるので、やはりコストが高くなる。

第三の多孔質膜の形成方法は、シリカ微粒子の堆積構造により決定されるため、細孔の径が非常に大きくなってしまうので、多孔質膜の比誘電率を2.0以下にすることが困難であるという問題がある。

第四の方法の場合、(A)、(B)、(C)の三成分中(B)成分の金属キレート化合物は、(A)、(C)成分の相溶性を向上させ、硬化後の塗膜の厚さを均一にするために必要な成分であるが、成分を複雑化し、製造プロセスを複雑化し、コストも上昇させる要因となり好ましくない。即ち、キレートの成分なしで均一な溶液ができ、その硬化後の塗膜も平坦であるような材料の開発が望まれている。

また、上記いずれの方法においても、形成された多孔質膜自体の力学的強度の低下が問題となっており、何とか実用レベルの強度を保つには、微細で均一な細孔径を持つ孔を、膜内に均一に分散させることが有効だとされている。

以上のように、従来の材料では多孔質膜を形成する際に空孔径が大きくなってしまいうために低誘電率化が困難であるという問題を有していた。また、微細な空孔径を有する多孔質膜を形成するコストが高くなるという問題を有していた。さらに、従来の多孔質膜を半導体装置の多層配線に絶縁膜として組み込む場合に、半導体装置製造に必要な機械強度が得られないという問題を有していた。

このように、半導体装置の多層配線に絶縁膜として使用する多孔質膜の比誘電率が大きいと半導体装置の多層配線におけるRC遅延の増大をもたらし、半導体装置の性能(高速、低消費電力)の向上が図れないという大きな問題があった。また、その多孔質膜の機械強度が弱いと半導体装置の信頼性が低下するという問題があった。

#### SUMMARY OF THE INVENTION

本発明は、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成し得る膜形成用組成物、多孔質膜の製造方法及び製造された多孔質膜を提供することを目的とする。また、本発明は、この多孔質膜を内蔵する高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置を提供することを目的とする。

本発明者らは、従来の検討からシリカ系の材料はシリカ前駆体となるアルコキシシラン加水分解物中に架橋の核となるような架橋剤を存在させることにより、膜の機械強度を向上させようという知見を得ていた。特に構造をある程度制御された多官能性のシロキサンオリゴマーを架橋剤として添加することにより、ゲルの生成を引き起こすことなく膜形成用の塗布液を調整することが可能となることを見だし、本発明に至った。膜の強度を上げることにより、焼成プロセスにより形成された細孔が後続の熱処理工程などを通じて安定に保持され、低誘電率膜を安定に製造することが可能となった。架橋剤の添加はほかのアルコキシシランと同時に加えて共加水分解を行ってもよいし、あらかじめアルコキシシランを加水分解した溶液に後で添加してもよい。この際、添加する架橋剤の構造が十分な規則性を有していないと加水分解工程においてゲルを生じ、安定な塗布用組成物を得ることができない。これらの架橋剤の製造方法は特に限定はないが、規則性を向上させるために、Si-H結合を含有する前駆体を製造し、その後脱水素反応により加水分解性基を導入することができる。あるいはSi-H結合含有化合物のまま反応系内に導入し、アルカリ触媒等により脱水素縮合反応をさせることにより架橋剤として使用することもできる。

本発明は、下記一般式（１）と（２）で表される加水分解性ケイ素化合物及びそれらの一部を加水分解縮合した生成物からなる一群から選ばれる一以上の化合物を１００重量部と、



（上式中、 $R^1$ と $R^2$ と $R^3$ は独立して置換又は非置換の１価炭化水素基を示し、 $Z^1$ と $Z^2$ と $Z^3$ は独立して加水分解性基を示し、 $Y$ は独立して酸素原子とフェニレン基と炭素原子数１～６のアルキレン基とからなる一群から選ばれ、 $a$ は独立して０～３の整数を表し、 $b$ 及び $c$ は独立して０～２の整数を示す。）

下記一般式（３）～（８）で表される構造の制御された環状又は多分岐状のオリゴマーからなる一群から選ばれる一以上の架橋剤０．１～２０重量部との混合物を、



$$(R^6SiO_{3/2})_g [R^7(H)SiO]_h [R^8(Z^5)SiO]_i \quad (4)$$

$$(HSiO_{3/2})_j (Z^6SiO_{3/2})_k \quad (5)$$

$$[H(Me)_2SiO_{1/2}]_l [Z^7(Me)_2SiO_{1/2}]_m (R^9SiO_{3/2})_n [R^{10}(Z^8)SiO]_o \quad (6)$$

$$[H(Me)_2SiO_{1/2}]_p [Z^9(Me)_2SiO_{1/2}]_q (SiO_2)_r (Z^{10}SiO_{3/2})_s \quad (7)$$

$$(Z^{11}_3SiO_{1/2})_t (R^{11}_2SiO)_u (R^{12}SiO_{3/2})_v [R^{13}(Z^{12})SiO]_w (SiO_2)_x (Z^{13}SiO_{3/2})_y \quad (8)$$

(上式中、Me はメチル基を表し、 $R^4 \sim R^{13}$ は独立して置換又は非置換の1価炭化水素基を示し、 $Z^4 \sim Z^{13}$ は独立して加水分解性基を示し、e と f と g と h と i と j と k は独立して0以上10以下の整数であるが、 $e + f \geq 3$ と、 $g + h + i \geq 4$ と、 $j + k \geq 4$ との関係を満たし、L と m と n と o と p と q と r と s と t と u と v と w と x と y は0以上20以下の整数であるが、 $L + m + n + o \geq 4$ と、 $p + q + r + s \geq 4$ と、 $t + u + v + w + x + y \geq 3$ との関係を満たす。)

酸又はアルカリ条件にて加水分解縮合を行うことにより得られる多孔質膜形成用組成物を提供する。

また、本発明は、下記一般式(1)と(2)で表される加水分解性ケイ素化合物及びそれらの一部を加水分解縮合した生成物とからなる一群から選ばれる一以上の化合物100重量部と、

$$R^1_a Si Z^1_{4-a} \quad (1)$$

$$R^2_b (Z^2)_{3-b} Si - Y - Si (R^3)_c Z^3_{3-c} \quad (2)$$

(上式中、 $R^1$ と $R^2$ と $R^3$ は独立して置換又は非置換の1価炭化水素基を示し、 $Z^1$ と $Z^2$ と $Z^3$ は独立して加水分解性基を示し、Yは独立して酸素原子とフェニレン基と炭素原子数1～6のアルキレン基とからなる一群から選ばれ、a は独立して0～3の整数を表し、b 及び c は独立して0～2の整数を示す。)

下記一般式(3)～(8)で表される構造の制御された環状又は多分岐状のオリゴマーからなる一群から選ばれる一以上の架橋剤0.1～20重量部との混合物を、

$$[R^4(H)SiO]_e [R^5(Z^4)SiO]_f \quad (3)$$

$$(R^6SiO_{3/2})_g [R^7(H)SiO]_h [R^8(Z^5)SiO]_i \quad (4)$$

$$(HSiO_{3/2})_j (Z^6SiO_{3/2})_k \quad (5)$$

$$[H(Me)_2SiO_{1/2}]_l [Z^7(Me)_2SiO_{1/2}]_m (R^9SiO_{3/2})_n [R^{10}(Z^8)SiO]_o \quad (6)$$

$$[H(Me)_2SiO_{1/2}]_p[Z^9(Me)_2SiO_{1/2}]_q(SiO_2)_r(Z^{10}SiO_{3/2})_s \quad (7)$$

$$(Z^{11}_3SiO_{1/2})_t(R^{11}_2SiO)_u(R^{12}SiO_{3/2})_v[R^{13}(Z^{12})SiO]_w(SiO_2)_x(Z^{13}SiO_{3/2})_y \quad (8)$$

(上式中、Me はメチル基を表し、 $R^4 \sim R^{13}$  は独立して置換又は非置換の 1 価炭化水素基を示し、 $Z^4 \sim Z^{13}$  は独立して加水分解性基を示し、e と f と g と h と i と j と k は独立して 0 以上 10 以下の整数であるが、 $e + f \geq 3$  と、 $g + h + i \geq 4$  と、 $j + k \geq 4$  との関係を満たし、L と m と n と o と p と q と r と s と t と u と v と w と x と y は 0 以上 20 以下の整数であるが、 $L + m + n + o \geq 4$  と、 $p + q + r + s \geq 4$  と、 $t + u + v + w + x + y \geq 3$  との関係を満たす。)

酸又はアルカリ条件にて加水分解縮合を行うことにより得られる多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に備える半導体装置を提供する。本発明の半導体装置において、具体的には、多層配線の絶縁膜として上記多孔質膜が使用される。

このようにすると、機械強度を確保した上で多孔質膜の吸湿性が低減されるため低誘電率の絶縁膜を内蔵した半導体装置が実現される。絶縁膜の低誘電率化により、多層配線の周囲の寄生容量は低減され、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が達成される。

また、本発明の半導体装置において、多孔質膜が、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、又は、上下金属配線層の層間絶縁膜に存在することが好ましい。このようにすると、高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置が実現される。

本発明の組成物は保存安定性に優れ、これを用いることによって、多孔質で低誘電率でありながら、平坦で均一であると共に誘電率が小さく、しかも機械的な強度も大きい半導体装置の製造に用いるとき層間絶縁膜として最適な膜を形成することが可能になる。また、本発明の組成物から形成される多孔質膜を多層配線の絶縁膜として使用することにより、高性能かつ高信頼性を有する半導体装置を実現することができる。

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

図 1 は、本発明の半導体装置の一例の概略断面図である。

## DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

本発明に用いられる一般式(1)の加水分解性ケイ素化合物において、 $R^1$ は置換基を有してもよい1価の炭化水素であり、好ましくは置換基を有してもよい炭素数1~7の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基である。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、*sec*-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、ベンジル基などが挙げられる。

一般式(1)中、 $Z^1$ は、1価の加水分解性基を示し、ハロゲン、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基などである。ハロゲンの具体例としては、塩素、臭素、碘素などであり、アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、イソプロペノキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。アミノ基の例としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アシル基としては、アセトキシ基、ベンゾキシ基などが挙げられる。一般式(1)中、 $a$ は0~3の整数であり、 $a=1$ の場合は、T単位、 $a=0$ の場合はQ単位となる。

一般式(1)のシラン化合物の例としては、四塩化珪素、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルクロロシラノール、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラプロペノキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、2-エチルヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、ブチルジメチルメトキシシラン、メチルトリアミノシラン、ジメチルビス(ジメチルアミノ)シラン、ヘキサメチルジシラザン、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、トリメチルア

セトキシシラン、トリメチルベンゾキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

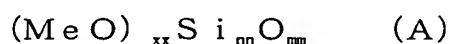
一般式(2)の加水分解性ケイ素化合物において、 $R^2$ と $R^3$ は置換基を有してもよい1価の炭化水素であり、好ましくは置換基を有してもよい炭素数1～7の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリアル基を表し、置換基を有することができる。 $R^2$ と $R^3$ の具体例としては、 $R^1$ で例示されたものと同様である。

一般式(2)の加水分解性ケイ素化合物において、 $Z^2$ と $Z^3$ は、1価の加水分解性基を示し、ハロゲン、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基などである。 $Z^2$ と $Z^3$ の具体例としては、 $Z^1$ で例示されたものと同様である。

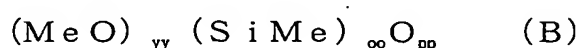
一般式(2)のケイ素化合物の例としてはヘキサクロロジシロキサン、ビス(トリクロロシリル)メタン、1, 2-ビス(トリクロロシリル)エタン、1, 6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサン、1, 4-ビス(トリクロロシリル)フェニレン、ヘキサメトキシジシロキサン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)フェニレン、ビス(トリメトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)フェニレン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)フェニレン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 6-ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)フェニレン、1, 2-ジメチルテトラメトキシジシロキサン、1, 4-ビス(メチルジメトキシシリル)フェニレン、ビス(メチルジメトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(メチルジメトキシシリル)エタン、1, 6-ビス(メチルジメトキシシリル)ヘキサン、1, 4-ビス(メチルジメトキシシリル)フェニレン、1, 2-テトラメチルジメトキシジシロキサン、1, 4-ビス(ジメチルメトキシシリル)フェニレン、ビス(ジメチルメトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメチルメトキシシリル)エタン、1, 6-ビス(ジメチルメトキシシリル)ヘキサン、1, 4-ビス(ジメチルメトキシシリル)フェニレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。



本発明の組成物では、一般式（１）と（２）で表される加水分解性ケイ素化合物の一部を加水分解縮合した生成物を用いることもできる。一部とは、例えばテトラメトキシシランの替わりにテトラメトキシシランの部分加水分解物として下式（Ａ）の化合物や、メチルトリメトキシシランの替わりにメチルトリメトキシシランの部分加水分解物として下式（Ｂ）の化合物を使用することを示す。



（上式中、nnは２～２０の整数を表し、mmは１～３０の整数を表し、 $2nn+2 \geq xx+2mm$ の関係を満たす。）



（上式中、ooは２～２０の整数を表し、ppは１～３０の整数を表し、 $2oo+2 \geq yy+oo+2pp$ の関係を満たす。）

また、この際の加水分解の条件は特に規定されないが、本発明の用途として電子材料向けの材料であることから、塩基触媒として金属化合物の使用は好ましくない。また、後に示す本発明の共加水分解の際に用いる触媒に悪影響を与えないようなものが好ましく、例えばアルコール溶媒中無触媒や、０．０１Ｎの希塩酸で加水分解した後、中和処理してあることが好ましい。

本発明は、加水分解性ケイ素化合物の加水分解／縮合時に触媒を使用することができる。触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸などの有機酸、アンモニア、有機アミン類などの塩基触媒などが使用できる。

これらの加水分解性ケイ素化合物はシリカ質絶縁膜用の塗布用組成物の原料としてすでに広く利用されており、例えば特開２００１－１１５０２８号公報にはこれらの化合物をアルカリ性化合物存在下に加水分解、縮合させることにより、低比誘電性及び機械強度に優れたシリカ系皮膜が形成可能な膜形成用組成物を提供することができるとしている。しかし、さらに低誘電率化を押し進める上で、空孔の導入率を上げていくためには、機械強度のさらなる向上が求められている。本発明は構造の制御された架橋剤を添加し、縮合させることにより、多孔質膜を形成する個々のビルディングブロックを強固に結合させ、機械強度の向上を図るものである。

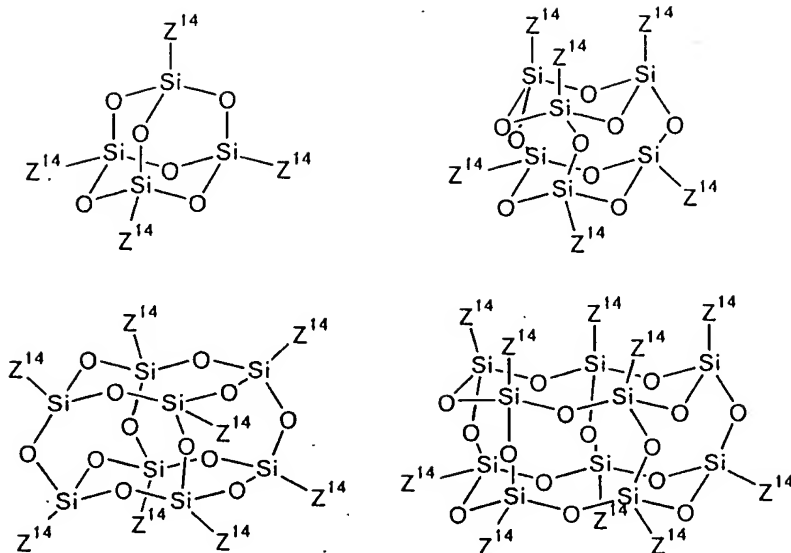
本発明では、加水分解性ケイ素化合物とともに、下式の(3)～(8)で表される構造の制御された環状又は多分岐状のオリゴマーを架橋剤として用いる。R<sup>4</sup>～R<sup>13</sup>は、置換又は非置換の1価炭化水素基を示し、好ましくは置換基を有してもよい炭素数1～7の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を表し、置換基を有することができる。R<sup>4</sup>～R<sup>13</sup>の具体例としては、R<sup>1</sup>で例示されたものと同様である。Z<sup>4</sup>～Z<sup>13</sup>は独立して加水分解性基を示し、ハロゲン、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基などである。Z<sup>4</sup>～Z<sup>13</sup>の具体例としては、Z<sup>1</sup>で例示されたものと同様である。

構造に規則性を持つ架橋剤は、例えばSi-H含有の加水分解性ケイ素化合物の加水分解物をあらかじめ形成しておき、その後Si-H結合の全部又は一部を加水分解性基に置換する等の方法により製造することができる。

一般式(3)のケイ素化合物の例としては、1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリメトキシシクロテトラシラン、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリエトキシシクロテトラシラン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラメトキシシクロテトラシラン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラエトキシシクロテトラシラン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチル-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメトキシシクロペンタシロキサンなどが挙げられる。

一般式(4)のケイ素化合物の例としては、一般式(3)で示される化合物が一部加水分解縮合した形の化合物が挙げられる。

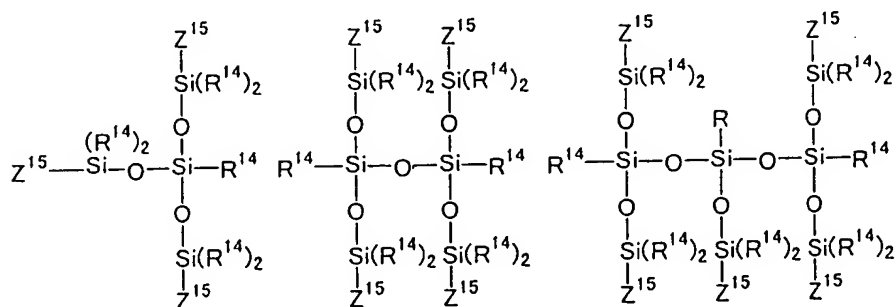
一般式(5)のケイ素化合物の例としては、下式に示すような多面体型のケイ素化合物誘導体などが挙げられる。なお、式中、Z<sup>14</sup>は、独立して同じでも異なってもよい、水素、炭素原子数1～7のアルコキシ基、アミノ基、炭素原子数1～7のアルキルアミノ基、又は炭素原子数1～7のジアルキルアミノ基を示す。



一般式 (6) のケイ素化合物の例としては、分岐状シロキサン類が挙げられ、具体例としてはトリス (ジメチルシロキシ) メチルシラン、トリス (メトキシジメチルシロキシ) メチルシラン、トリス (エトキシジメチルシロキシ) メチルシラン、トリス (n-プロポキシジメチルシロキシ) メチルシラン、トリス (i-プロポキシジメチルシロキシ) メチルシラン、トリス (n-ブトキシジメチルシロキシ) メチルシラン、トリス (i-ブトキシジメチルシロキシ) メチルシラン、トリス (t-ブトキシジメチルシロキシ) メチルシラン、トリス (sec-ブトキシジメチルシロキシ) メチルシラン、トリス (アミノジメチルシロキシ) メチルシラン、トリス (ジメチルアミノジメチルシロキシ) メチルシラン、1, 1, 3, 3-テトラキス (ジメチルシロキシ) -1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラキス (メトキシジメチルシロキシ) -1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラキス (エトキシジメチルシロキシ) -1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラキス (ジメチルアミノジメチルシロキシ) -1, 3-ジメチルジシロキサンなどが挙げられる。

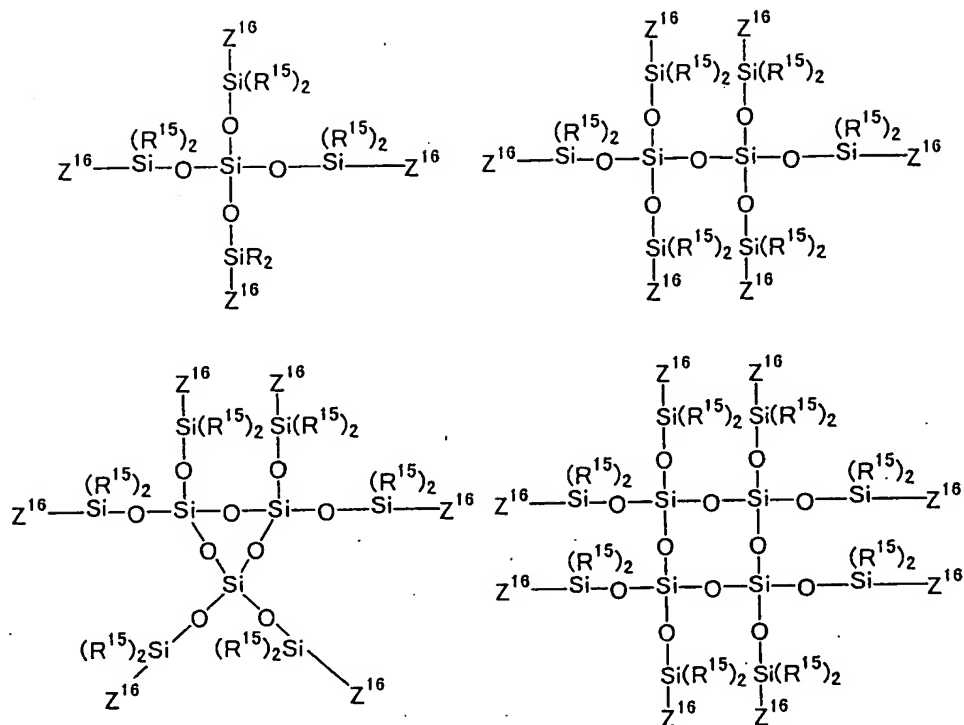
一般式 (6) の例を化学式を用いて以下に示す。式中、 $Z^{15}$ は、独立して同じでも異なってもよい、水素、炭素原子数 1~7 のアルコキシ基、アミノ基、炭素原子数 1~7 のアルキルアミノ基、又は炭素原子数 1~7 のジアルキルアミノ基

を示し、 $R^{14}$ は、独立して同じでも異なってもよい、置換基を有してもよい炭素数1～7の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を示す。



一般式(7)のケイ素化合物の例としては、分岐状シロキサン類が挙げられ、具体例としてはテトラキス(ジメチルシロキシ)シラン、テトラキス(メトキシジメチルシロキシ)シラン、テトラキス(エトキシジメチルシロキシ)シラン、テトラキス(*n*-プロポキシジメチルシロキシ)シラン、テトラキス(*i*-プロポキシジメチルシロキシ)シラン、テトラキス(*n*-ブトキシジメチルシロキシ)シラン、テトラキス(*i*-ブトキシジメチルシロキシ)シラン、テトラキス(*t*-ブトキシジメチルシロキシ)シラン、テトラキス(*sec*-ブトキシジメチルシロキシ)シラン、テトラキス(ジメチルアミノジメチルシロキシ)シラン、ヘキサキス(ジメチルシロキシ)ジシロキサン、ヘキサキス(メトキシジメチルシロキシ)ジシロキサン、ヘキサキス(ジメチルシロキシ)シクロトリシロキサン、ヘキサキス(メトキシジメチルシロキシ)シクロトリシロキサン、オクタキス(ジメチルシロキシ)シクロテトラシロキサン、オクタキス(メトキシジメチルシロキシ)シクロテトラシロキサンなどが挙げられる。

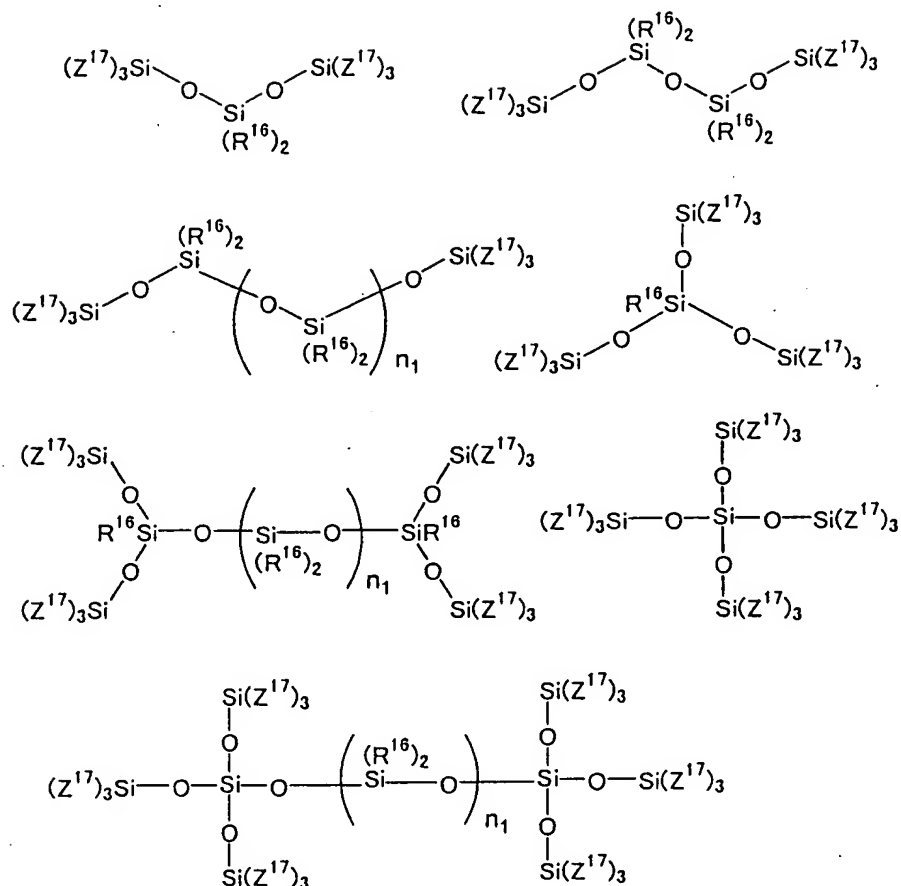
一般式(7)の例を化学式で表したものを以下に示す。なお、式中、 $Z^{16}$ は、独立して同じでも異なってもよい、水素、炭素原子数1～7のアルコキシ基、アミノ基、炭素原子数1～7のアルキルアミノ基、又は炭素原子数1～7のジアルキルアミノ基を示し、 $R^{15}$ は、独立して同じでも異なってもよい、置換基を有してもよい炭素数1～7の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を示す。



一般式（８）のケイ素化合物の例としては、末端官能性シロキサン類が挙げられ、具体例としては１，１，１，５，５，５－ヘキサメトキシジメチルトリシロキサン、１，１，１，５，５，５－ヘキサエトキシジメチルトリシロキサン、１，１，１，７，７，７－ヘキサメトキシテトラメチルテトラシロキサン、トリス（トリメトキシシロキシ）メチルシラン、テトラキス（トリメトキシシロキシ）ジシロキサン、１，１，５，５－テトラキス（トリメトキシシロキシ）ジメチルトリシロキサン、テトラキス（トリメトキシシロキシ）シラン、１，１，１，５，５，５－ヘキサキス（トリメトキシシロキシ）ジメチルトリシロキサンなどが挙げられる。

一般式（８）の例を化学式で表したものを以下に示す。なお、式中、 $Z^{17}$ は、独立して同じでも異なってもよい、水素、炭素原子数１～７のアルコキシ基、アミノ基、炭素原子数１～７のアルキルアミノ基、又は炭素原子数１～７のジアルキルアミノ基を示し、 $R^{16}$ は、独立して同じでも異なってもよい、置換基を有してもよい炭素数１～７の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリアル基を示す

。また、式中、 $n_1$ は、独立して同じでも異なってもよい、0又は20以下の整数を示す。



これらの化合物はそれぞれ  $Si-H$  を金属触媒やアルカリ存在下でアルコール等と反応させることによりその一部又は全部を加水分解性のアルコールに変換することができる。あるいはアルカリ触媒での縮合反応においてはそのまま反応系内に導入して *in situ* に加水分解性基の導入と架橋反応を同時に行うこともできる。

これらの架橋剤は多官能性でありながら規則構造を持つために架橋反応中のゲル化を起こしにくく、組成物の保存安定性も優れている。

架橋剤は、一般式(1)及び(2)の加水分解性ケイ素化合物の加水分解物100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部、より好ましくは2～5重量部を添加する。添加する時期は加水分解性ケイ素化合物と同時

に仕込んで共加水分解／縮合することもできるし、加水分解性ケイ素化合物の加水分解／縮合反応がある程度進行した段階で添加することもできる。

これらの架橋剤を添加することにより、塗布、焼成後のシリカ質多孔質膜の機械強度が飛躍的に向上した。また、同じ組成で架橋剤を添加しないで作成した焼成膜に比較すると比誘電率も若干ながら低下した。

これらシラン化合物は、加水分解縮合して重合体溶液とする。これらシラン化合物は、好ましくは、酸を触媒として酸性条件下、水の存在下加水分解縮合して重合体溶液とする。その際に用いられる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのスルホン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸などの有機酸及びリン酸等が挙げられる。加水分解のための水は、好ましくは、シラン化合物を完全に加水分解するために必要なモル数の0.5～500倍量、より好ましくは10～100倍量が用いられる。

また、重合体溶液の合成はアルカリ条件でも行うことができ、この場合に用いる塩基としては、アンモニア、エチルアミン、プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物等が挙げられる。

なお、一般式(1)のシラン化合物を加水分解縮合して重合体溶液とする場合、水以外にもシラン化合物のアルコキシ基に対応するアルコール等の溶媒を含むことができ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、乳酸エチル、シクロヘキサノン等が挙げられる。水以外の溶媒の添加量は、シラン化合物の重量に対して、好ましくは1～100倍重量、より好ましくは5～20倍重量である。

これらシランの加水分解縮合反応は通常の加水分解縮合反応に用いられる条件下で行われるが、反応温度としては通常0℃から加水分解縮合によって生成するアルコールの沸点の範囲であり、好ましくは室温から60℃である。

反応時間は特に限定されないが、通常10分から18時間であり、さらに好ましくは30分から3時間程度行われる。

一般式(1)のシラン化合物から得られる重合体の好ましい重量平均分子量としては、ゲルパーミエションクロマトグラフィー(GPC)を用いポリスチレン換算では、1,000~50,000,000である。

本発明の組成物は、溶媒に希釈して使用することができる。好ましい溶媒としては、脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、含窒素系溶媒、含硫黄系溶媒等を挙げることができる。溶媒は、1種又は2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0048】

脂肪族炭化水素系溶媒としては、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、2,2,2-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等である。

芳香族炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、i-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン等である。

ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオン等である。

エーテル系溶媒としては、エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエー



テル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル等である。

エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n

ーブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等である。

含窒素系溶媒としては、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン等である。

含硫黄系溶媒としては、硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-プロパンスルトン等である。

以上にあげた溶媒を用いて希釈、又は溶媒置換を行い、溶質の濃度を制御し、塗布することで、任意の膜厚の薄膜が形成可能になる。この際、希釈に用いる溶媒の量としては、溶質重量に対して、好ましくは2～500倍重量であり、さらに好ましくは5～50倍重量である。

本発明の多孔質膜形成用組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで本発明の組成物を塗布することができる基板としては半導体、ガラス、セラミック、金属などが挙げられ、塗布方法としては通常の半導体装置製造で用いられる方法であればどんな方法でも用いることができるが、例えばスピコート、スキャンコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。ここで、形成する塗膜の厚さは層間絶縁膜の場合で通常0.2～20 $\mu$ mである。次いで、形成された塗膜を加熱するが、これは通常プリベークと呼ばれる工程で塗布液中の溶剤を蒸発させ、塗布膜の形状を固定化することを目的とする。このときの加熱温度は塗布液中の溶媒を蒸発させるのに十分な温度が用いられる。

このようにして形成した膜を、第2段の焼成を行い、縮合、シリカ骨格形成を完結させる。

この方法としては、第1段の加熱に80～250℃、第2段の加熱に150～450℃を用いることが好ましく、これによって本組成物の場合、細孔を有する多孔質膜となる。加熱時間は、第1段は好ましくは0.1分～1時間程度であるが、より好ましくは1～5分である。第2段の加熱は好ましくは1分～1時間程度、より好ましくは1～5分であるが、熱分解残渣をより確実に除去するために

さらに第3段の400～500℃の焼成を1時間程度加えることが好ましい。加熱温度が低すぎると、シリカの架橋が十分に進行せず、硬化不十分で機械強度が小さな膜しか形成できず、また高すぎる温度は、ケイ素上の有機基成分の分解をもたらす、やはり膜強度の低下をもたらすと共に、半導体装置製造プロセスに適合しない。

この加熱の時の雰囲気としては大気中で行った場合と不活性ガス雰囲気で行った場合、膜の細孔の分布及び機械強度に差異が生じるが、これを制御することで膜物性の制御が可能であり、どのようなものであっても用いることができ、限定されない。

不活性ガスとしては窒素ガス、アルゴンガスなどを挙げることができる。本発明において、不活性ガスは酸素濃度が例えば5 ppm以下の値となるように使用することが好ましく、このような不活性ガス中で加熱することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。

また、本発明の膜の製造方法において、減圧状態で第2段の加熱を行うことにより、加水分解性成分の分解、揮発を促進すると共に酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。

本発明の組成物を本発明の方法によって加熱して得られた膜は、通常100 nm以下の細孔を有し、空隙率は5～70%である。また膜の比誘電率は、通常2.7～1.2、好ましくは2.5～1.2である。そして膜の機械強度（エラスティックモジュラス）は5 GPa以上となった。従って、本発明の膜は絶縁膜として好適であり、特に高集積回路の層間絶縁膜に適している。

本発明の多孔質膜は、特に半導体装置における配線の層間絶縁膜として好ましい。半導体装置は、高集積化しても配線遅延を引き起こさなくするには、配線容量を小さくすることが必要となる。これを達成するための種々の手段が考えられているが、金属配線同士の間形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることもその一つである。本発明の多孔質膜形成用組成物を用いて層間絶縁膜を製造すると、半導体装置の微細化と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることができる。

なお、低誘電率化するために膜に空孔を導入し多孔質とした場合、膜を構成する材料の密度が低下するため、膜の機械的な強度が低下してしまうという問題がある。機械的な強度の低下は、半導体装置の強度自体に影響を及ぼすのみならず、製造プロセスにおいて通常用いられる化学的機械研磨のプロセスにおいて十分な強度を有しないために剥離を引き起こすという問題がある。特に、本発明に係る多孔質膜を半導体装置の多層配線における層間絶縁膜として用いる場合には、多孔質膜でありながら大きな機械強度を有するためにこのような剥離を引き起こさず、製造された半導体装置の信頼性が大幅に改善される。

本発明の半導体装置の実施形態について説明する。図1は、本発明の半導体装置の一例の概念断面図を示す。

図1において、基板1は、Si基板、SOI (Si・オン・インシュレータ) 基板等のSi半導体基板であるが、SiGeやGaAs等々の化合物半導体基板であってもよい。層間絶縁膜として、コンタクト層の層間絶縁膜2と、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17と、ビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16を示す。最下層の配線層の層間絶縁膜3から最上層の配線層の層間絶縁膜17までの配線層を順に略称でM1、M2、M3、M4、M5、M6、M7、M8と呼ぶ。最下層のビア層の層間絶縁膜4から最上層の配線層の層間絶縁膜16までのビア層を順に略称でV1、V2、V3、V4、V5、V6、V7と呼ぶ。いくつかの金属配線には18と21～24の番号を付したが、番号が省略されていてもこれらと同じ模様の部分は金属配線を示す。ビアプラグ19は、金属により構成される。通常、銅配線の場合には銅が用いられる。図中、番号が省略されていても、これと同じ模様の部分はビアプラグを示している。コンタクトプラグ20は、基板1の最上面に形成されたトランジスタ(図示外)のゲートあるいは基板へ接続される。このように、配線層とビア層は交互に積み重なった構成となっており、一般に、多層配線とはM1から上層部分のことを指す。通常、M1～M3をローカル配線、M4とM5を中間配線あるいはセミグローバル配線、M6～M8をグローバル配線と呼ぶことが多い。

本発明の半導体装置は、配線層の層間絶縁膜 3、5、7、9、11、13、15、17、及びビア層の層間絶縁膜 4、6、8、10、12、14、16 の少なくとも 1 以上の絶縁膜に、本発明の多孔質膜を用いたものである。

例えば、配線層 (M1) の層間絶縁膜 3 に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線 21 と金属配線 22 の間の配線間容量が大きく低減できる。また、ビア層 (V1) の層間絶縁膜 4 に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線 23 と金属配線 24 の間の配線間容量を大きく低減することができる。このように、配線層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、同一層の金属配線間容量を大きく低減できる。また、ビア層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、上下金属配線の層間容量を大きく低減できる。したがって、すべての配線層及びビア層に本発明の多孔質膜を用いることにより、配線の寄生容量を大きく低減できる。本発明の多孔質膜を配線の絶縁膜として使用することにより、従来問題となっていた多孔質膜を積層形成して多層配線を形成する際の多孔質膜の吸湿による誘電率の増大も発生しない。その結果、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が実現される。

また、本発明の多孔質膜は、機械強度が強いため、半導体装置の機械強度が向上し、その結果半導体装置の製造上の歩留まりや半導体装置の信頼性を大きく向上させることができる。

以下、製造例と実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

#### 製造例 1～6

300ml のフラスコにテトラメトキシシラン 3.33g とメチルトリメチルシラン 2.50g の混合物とエタノール溶媒 100ml、純水 53.3g 及び 25%アンモニア水 0.83g を仕込み、60℃にて 3 時間混合した。次いで、表 1 に示す架橋剤を 0.25g とプロピレングリコールプロピルエーテル 33g を添加し、さらに 1 時間反応を継続した。次いで、溶媒のエタノール、加水分解で生成したメタノール及び水を 60℃にて 5.3kPa の条件下で減圧留去し、残留物に適宜プロピレングリコールプロピルエーテル (PNP) を添加し、NV8

%の溶液を得た。なお、NV 8 %は、400℃にて1時間焼成後のシリカ成分換算で8 %となる濃度である。

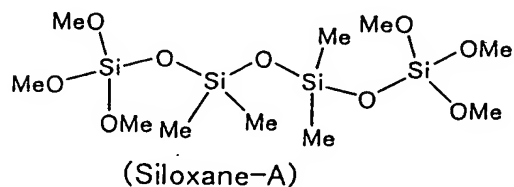
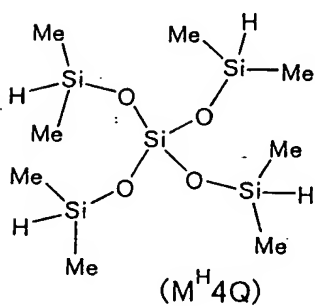
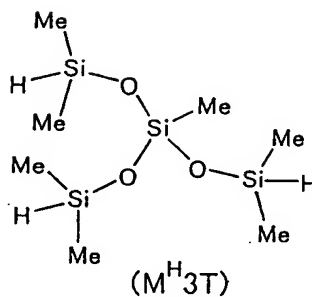
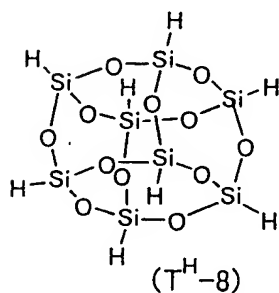
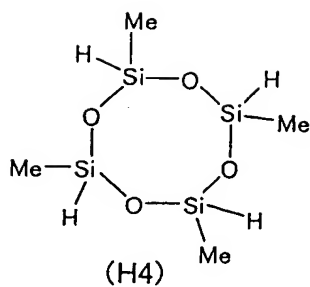
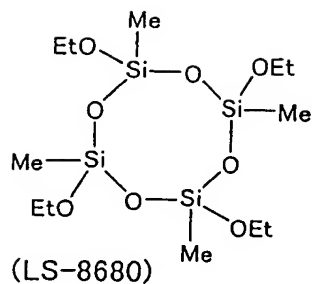
表 1

製造 例	加水分解性ケイ素化合物		架橋剤						アンモニア水 (g)	PnP **(g)
	Si(OMe) <sub>4</sub> (g)	MeSi(OMe) <sub>3</sub> (g)	LS-8680 *(g)	H4 (g)	T <sup>H</sup> -8 (g)	M <sup>H</sup> 3T (g)	M <sup>H</sup> 4Q (g)	Siloxane-A (g)		
1	3.33	2.50	0.25						0.83	33.3
2	3.33	2.50		0.25					0.83	33.3
3	3.33	2.50			0.25				0.83	33.3
4	3.33	2.50				0.25			0.83	33.3
5	3.33	2.50					0.25		0.83	33.3
6	3.33	2.50						0.25	0.83	33.3
7	3.33	2.50							0.83	33.3

\* LS-8680は信越化学社製のグレード名である。

\*\* PnPはプロピレングリコールプロピルエーテルの略である。

使用した架橋剤の化学式を以下に示す。



#### 実施例 1 ～ 7

表 1 に示すように製造例で示した組成物を用いて、シリコンウェハー上にスピ  
ン塗布後、120℃で2分間プリベークし、溶剤の除去を行った後、230℃で  
3分加熱し、さらに窒素気流中で425℃1時間焼成を行うことにより焼成膜の  
熟成を行った。

得られた膜の評価を行った。膜厚の測定にはエリプリメーターを用いた。比誘  
電率は日本SSM；ソリッドステートメジャーメンツ社製水銀プローブ495C

Vシステムを用いて測定した。ハードネスとモジュラスは、東陽テクニカ；MTS社製ナノインデントーS.A 2を用いて評価した。評価結果を表2に示す。

#### 比較例 1

架橋剤を添加しないことを除き、同じ仕込み、反応条件で製造した製造例7を用いて製膜したシリカ多孔質膜の物性を表2に示す。

表 2

	組成物	膜の評価結果				
		屈折率	膜厚 (Å)	比誘電率	ハードネス (GPa)	モジュラス (GPa)
実施例 1	製造例1	1.2523	4543	2.13	0.53	5.9
実施例 2	製造例2	1.2612	4789	2.12	0.54	6.1
実施例 3	製造例3	1.2557	4438	2.15	0.54	6.1
実施例 4	製造例4	1.2347	4489	2.17	0.52	5.8
実施例 5	製造例5	1.2478	4327	2.18	0.52	5.9
実施例 6	製造例6	1.2385	4228	2.14	0.51	5.4
比較例 1	製造例7	1.257	4512	2.20	0.42	4.1